SPRACOVANIE TECHNICKÝCH ZMESÍ VIACMOCNÝCH FENOLOV NA ŽIVIČNÉ PRODUKTY (I) DIFÉN A PYROKATECHÍNOVÉ ZVYŠKY

J. GAŠPERÍK, K. ZVACHOVÁ-HUPPMANNOVÁ, J. ZVACH

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Pri chemickom spracovaní hnedého uhlia vzniká veľké množstvo odpadových vôd. Z týchto sa izolujú jednomocné fenoly, pričom ostáva ďalší odpad — zmes viacmocných fenolov. Pri ďalšom spracovaní tohto odpadu ostávajú dve suroviny, ktoré doteraz nemali väčšie použitie, a to takzvaný difén a pyrokatechínové zvyšky.

Predmetom nasledujúcich publikácií bude prehľad spôsobov využitia týchto odpadových surovín, bohatých na viacmocné fenoly, pre výrobu živičných produktov.

Prvá zo surovín s obchodným názvom difén je zmes asi 75 % viacmocných fenolov (z veľkej časti pyrokatechínu) a 25 % nefenolických látok. Druhá surovina s obchodným názvom pyrokatechínové zvyšky vzniká po izolácii pyrokatechínu z difénu a je v podstate zmesou asi 50 % viacmocných fenolov s rovnakým množstvom nefenolických látok. Obidve suroviny sú značne reaktívne (za vhodných reakčných podmienok) a možno ich použiť na prípravu živičných produktov.

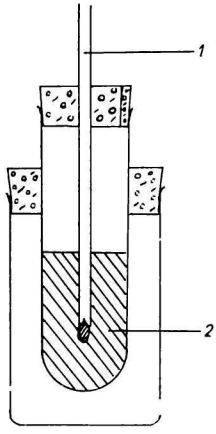
Stanovenie reaktivity difénu a pyrokatechínových zvyškov indikovaných zmenou indexu lomu

Na stanovenie reaktivity fenolických látok je vypracovaných mnoho vhodných spôsobov. Predovšetkým je to klasická metóda Kopeschaarova, ktorá spočíva na nepriamom brómovaní aromatických fenolov nadbytkom bromičnanu. Podobnú metódu vypracoval V. Vorobjov [1] na analytické hodnotenie vyšších fenolových frakcií uhoľných dechtov. Tieto spôsoby stanovenia určujú kvantitatívne množstvo voľných reaktívnych polôh fenolických jadier. Na podobnom princípe bola vypracovaná aj metóda merania úbytkov formaldehydu v závislosti od času pri reakcii fenolickej látky s paraformaldehydom [2].

Do druhej skupiny patria metódy, ktorými sa určuje reaktivita fenolických látok nepriamo, iba porovnaním určitého javu pri rozličných fenolických látkach za konštantných podmienok [3]. Tento spôsob spočíva na reakcii fenolickej látky s formaldehydom za prítomnosti kyseliny chlorovodíkovej v prostredí acetónu. Reakcia je silne exotermická, takže z priebehu zvyšovania teploty možno usudzovať na reaktivitu fenolickej látky. Okrem toho v určitom

okamihu reakcie nastáva zákal, ktorý sa dá pozorovať nefelometrom, ale aj púhym okom.

Takmer všetky metódy na stanovenie reaktivity fenolov sú vypracované pre jednomocné fenoly (fenol, krezoly a xylenoly). Ako sme zistili, pre viacmocné fenoly sa však nehodia. Metódu, ktorú opisuje E. Trochta [2], sme pre značnú reaktivitu surovín nemohli vôbec použiť. Vorobjovova metóda dávala správne výsledky iba v prípade rezorcínu. Krahlova metóda sa zdala najvhodnejšou, ale bola málo citlivá na odchýlky pri použití rôzne reaktívnych polyfenolov.



Obr. 1. Reakčná nádobka na stanovenie reaktivity bodom zákalu.
1 — teplomer, *2* — reakčná zmes.

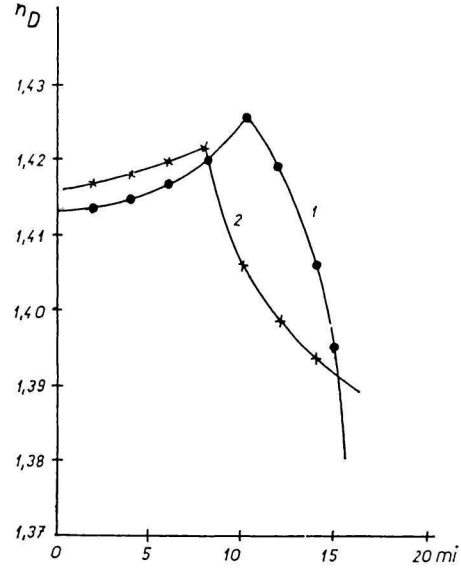


Diagram 1. Priebeh kriviek indexu lomu v závislosti od času.
Krivka *1* — difén, krivka *2* — pyrokatechínové zvyšky.

Experimentálna časť

Pri aplikácii Krahlovej metódy sme zistili, že pre indikáciu bodu zákalu je výhodné sledovať zmeny indexu lomu reakčnej zmesi v rovnakých časových intervaloch s teplotou. Po dobu kondenzácie sa totiž s narastaním molekúl mení optická hustota reakčnej zmesi a index lomu vzrastá. Len čo reakcia dospeje do štádia, v ktorom sa makromolekuly v dôsledku svojej vysokej molekulovej váhy stávajú hydrofóbnymi, index lomu náhle poklesne, až sa stane nemerateľným, čo je zapríčinené vznikom dvojfázového systému.

Pre stanovenie reaktivity difénu a pyrokatechínových zvyškov sme vypracovali tento postup, pričom sme použili niektoré prvky Krahlovej metódy.

Použité suroviny:

difén alebo pyrokatechínové zvyšky,

formaldehyd 40 % p. a.,
acetón p. a.,
kyselina chlorovodíková 37 % p. a.

K 10 g skúšanej látky difénu alebo pyrokatechínových zvyškov sme pridali 50 ml čerstvo pripravenej zmesi tohto zloženia: 100 ml formaldehydu, 150 ml acetónu a 50 ml kyseliny chlorovodíkovej. Zmes sme pred použitím ochladili na 20 °C. V okamihu naliatia zmesi do naváženej vzorky sme začali merať čas stopkami a prvých 30 sekúnd sme intenzívne miešali. Takto pripravený roztok sme vliali do dvojplášťovej nádobky o obsahu 250 ml (obr. 1), v ktorej bol vložený teplomer delený na desatiny stupňa s rozsahom 0—100 °C. Od prvej minúty sme v dvojminútových intervaloch sledovali zmenu teploty a indexu lomu a súčasne sme pozorovali, kedy dôjde k zakaleniu reakčnej zmesi. Index lomu sme merali v sodíkovom svetle Abbeho refraktometrom. Výsledky meraní uvádzame na diagrame 1 a 2.

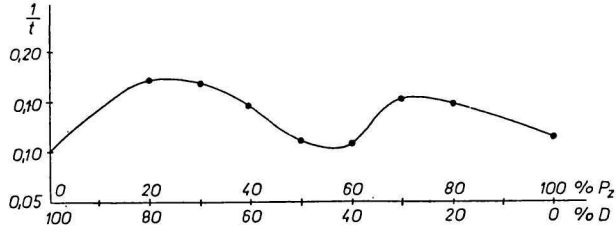


Diagram 2. Vplyv zloženia reakčnej zmesi (percentuálny pomer množstva difénu a pyrokatechínových zvyškov) na zlom krivky indexu lomu, vyjadrený recipročnou hodnotou času *t*.

Diskusia

Priebeh kriviek indexov lomu v závislosti od času reakcie možno rozdeliť na dve časti. *Vzostupná časť* sa vyznačuje viac-menej miernym vlnením, ktoré charakterizuje tvorbu metylolových zlúčenín a kondenzáciu na viacjadrové molekulové zoskupenia. *Zostupná časť* je podmienená vznikom dvojfázového systému. Maximum krivky indikuje bod zákalu. Toto maximum sa dá použiť ako relatívna miera reaktivity fenolickej látky; podľa toho, v ktorom časovom úseku vznikne, je látka viac alebo menej reaktívna. S polohou maxima indexu lomu je v korelácii aj poloha maxima teplotnej krivky. Táto je však menej zreteľná.

Ak berieme do úvahy zlom v časovej závislosti indexov lomu ako mieru reaktivity viacmocných fenolov, dochádzame k záveru, že z daných surovín (difén a pyrokatechínové zvyšky) sú pyrokatechínové zvyšky reaktívnejšie než difén a pri zmesi pyrokatechínové zvyšky—difén sa objavujú dve maximá reaktivity.

Vhodnosť uvedenej metódy potvrdili aj výsledky získané pri príprave rezolov z uvedených fenolických surovín.

Navrhnutú metódu na nepriame stanovenie reaktivity viacmocných fenolov možno použiť aj pre rozlíšenie reaktivity rozličných zmesí obsahujúcich viacmocné fenoly. Pretože použité odpadové suroviny mali tmavé zafarbenie, pri meraní indexu lomu bolo potrebné získať cvik pri hľadaní rozhrania.

Súhrn

Vypracoval sa spôsob na stanovenie reaktivity zmesi viacmocných fenolov v odpadových surovinách takzvaného difénu a pyrokatechínových zvyškov. Použili sa prvky Krahlovej metódy. Indikácia reakcie sa urobila sledovaním zmien indexu lomu v závislosti od času. Pri narastaní molekúl polykondenzátu dochádza v určitom čase k hydrofobizácii molekúl polykondenzátov a k tvorbe dvojfázového systému, čo sa prejaví silným poklesom indexu lomu.

ОБРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ МНОГОВАЛЕНТНЫХ ФЕНОЛОВ НА ПРОДУКТЫ СМОЛЫ (I) ДИФЕН И ПИРОКАТЕХИНОВЫЕ ОСТАТКИ

Ю. ГАШПЕРИК, К. ЗВАХОВА-ГУППМАННОВА, Я. ЗВАХ

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Был разработан способ определения реактивности смеси многовалентных фенолов в отходах сырья так называемого дифена и пирокатехиновых остатков. Применялись элементы метода Крала. Индикация реакции проводилась наблюдением за изменениями показателя преломления в зависимости от времени. При нарастании молекул поликонденсата настает в определенном времени гидрофобизация молекул поликонденсатов и творение двухфазевого система, что проявится сильным понижением показателя преломления.

Поступило в редакцию 2. 5. 1961 г.

VERARBEITUNG TECHNISCHER GEMISCHE MEHRWERTIGER PHENOLE ZU HARZPRODUKTEN (I) DIPHEN UND BRENZCATECHINRÜCKSTÄNDE

J. GAŠPERÍK, K. ZVACHOVÁ-HUPPMANNOVÁ, J. ZVACH

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde ein Verfahren der Bestimmung der Reaktivität eines Gemischs mehrwertiger Phenole in Abfallrohstoffen, dem sog. Diphen und den Brenzcatechinrückständen, ausgearbeitet. Dazu wurden Elemente der Krahlschen Methode benutzt. Die Indikation

der Reaktion erfolgte durch Untersuchung der Änderungen des Brechungsindexes in Abhängigkeit von der Zeit. Beim Anwachsen der Moleküle des Polykondensats kommt es in einer bestimmten Zeit zur Hydrophobisation der Moleküle der Polykondensate und zur Bildung eines Zweiphasensystems, was in einem starken Sinken des Brechungsindexes zum Ausdruck gelangt.

In die Redaktion eingelangt den 2. 5. 1961

LITERATÚRA

1. Vorobjov V., Chem. průmysl *8*, 50—51 (1958); *9*, 394—397 (1959). — 2. Trochta E., Bulletin Výskumného ústavu káblov a izolantov *11*, č. 1, 16—23 (1958). — 3. Krahl M., Kunststoffe *47*, 375—376 (1957).

Do redakcie došlo 2. 5. 1961

Adresa autorov:

Prof. dr. Juraj Gašperík, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.
Inž. Klára Zvachová-Huppmannová, inž. Ján Zvach, Kovosmalt, n. p., Trnava.